

Córdoba, 24 - 26 Junio 2017

Oral

## Preparación de fotocatalizadores de $\text{TiO}_2$ y $\text{ZnO}$ para la eliminación de contaminantes en medio acuoso.

A. Amorós-Pérez<sup>1\*</sup>, L. Cano-Casanova<sup>1</sup>, S. González-González<sup>1</sup>, C. Peco-García<sup>1</sup>,  
M.A. Lillo-Ródenas<sup>1</sup>, M.C. Román-Martínez<sup>1</sup>, N. Keller<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dpto. de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales-IUMA, Universidad de Alicante, Alicante, España

<sup>2</sup>Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), University of Strasbourg-CNRS, France

\*Autor principal: ana.amoros@ua.es

### 1. Introducción

La fotocatálisis heterogénea constituye una herramienta para la eliminación de contaminantes en fase líquida mediante fotooxidación o fotodegradación. El dióxido de titanio se encuentra entre los fotocatalizadores más utilizados, pero su efectividad depende mucho de la reacción<sup>1</sup>. Resulta interesante comparar el  $\text{TiO}_2$  con otros fotocatalizadores cuya preparación sea sencilla y su coste asequible, lo que permitiría optimizar y mejorar algunas aplicaciones. De acuerdo con esto, el presente trabajo aborda la preparación de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  para reacciones de descontaminación de efluentes acuosos: 1) oxidación de ácido acético ( $\text{HAc}$ )<sup>2</sup>, frecuente en aguas residuales, para producir biogás y 2) degradación de diurón<sup>1</sup>, herbicida empleado en la agricultura.

### 2. Experimental

La titania se sintetizó por el método sol-gel (9.3 ml de tetraisopropóxido de titanio, 17.5 ml de  $\text{HAc}$ , 197.5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  en baño de hielo) y se trató térmicamente en mufla (2 h) a  $T = 350, 400, 450$  ó  $500^\circ\text{C}$  ( $\text{TiO}_2$  (T)). El  $\text{ZnO}$  también se preparó por el método sol-gel (1.75 g de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , 50 ml de disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.84 g),  $\text{pH} = 6.8$ , 24 h de gelificación a  $T$  ambiente), seguido de tratamiento a  $500^\circ\text{C}$  en mufla (2 h) ( $\text{ZnO}$  (500)). En ambos casos se dejaron muestras sin tratar térmicamente,  $\text{TiO}_2$  (WT) y  $\text{ZnO}$  (WT). Los fotocatalizadores se caracterizaron mediante adsorción física de gases ( $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  y  $0^\circ\text{C}$ , respectivamente) y DRX. Las condiciones de los ensayos de actividad catalítica fueron: a) *Oxidación de ácido acético*: 350 ml de  $\text{HAc}$  1 M, 0.35 g de catalizador,  $T$  ambiente, 12 h, lámpara de 365 nm Hg (reactor Heraeus tipo UV-RS-2). Análisis de productos ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ) mediante espectrometría de masas. b) *Degradación oxidativa de diurón*: 100 ml de disolución de diurón 10 mg/l, 0.1 g de catalizador, cámara solar con lámpara de 300-800 nm y sensor de  $T$  estándar negra (Atlas, SUNTEST XLS+). La concentración de diurón se determinó mediante espectroscopia UV-vis. Se tuvo en cuenta que la degradación de diurón es una reacción de pseudo-primer orden para obtener la constante aparente del proceso. En cada reacción se realizaron experimentos para determinar la fotólisis y medidas con la titania comercial P25 (Degussa).

### 3. Resultados y discusión

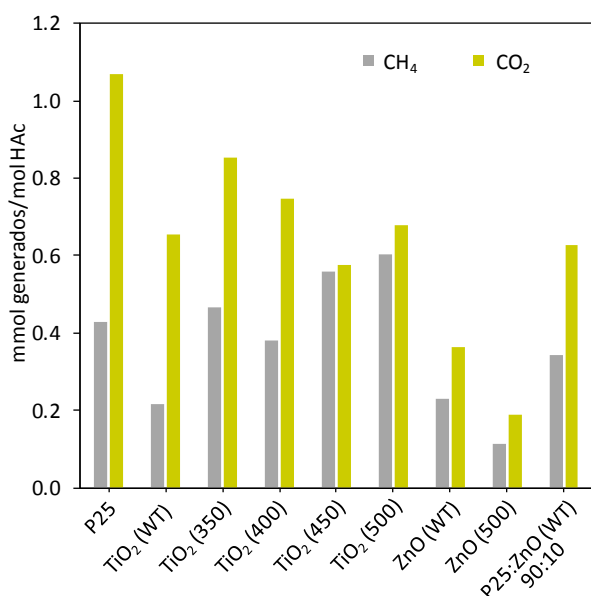
La superficie BET de los catalizadores es (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ):  $\text{TiO}_2$  (WT)-296,  $\text{TiO}_2$  (350)-144,  $\text{TiO}_2$  (400)-98,  $\text{TiO}_2$  (450)-72,  $\text{TiO}_2$  (500)-45,  $\text{ZnO}$  (WT)-138,  $\text{ZnO}$  (500)-9. En contraste, P25 presenta  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En la Figura 1 se presentan los resultados de actividad en la reacción de descomposición de  $\text{HAc}$ , expresados en mmoles producidos de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  por mol inicial de  $\text{HAc}$  durante 12 h (la cantidad de  $\text{H}_2$  producido fue muy pequeña). Se observa que el comportamiento de los catalizadores preparados depende de la temperatura del tratamiento térmico. Cabe destacar que los catalizadores  $\text{TiO}_2$  (450) y  $\text{TiO}_2$  (500) son los más selectivos hacia la formación de metano y que producen más metano que la titania P25. Los resultados

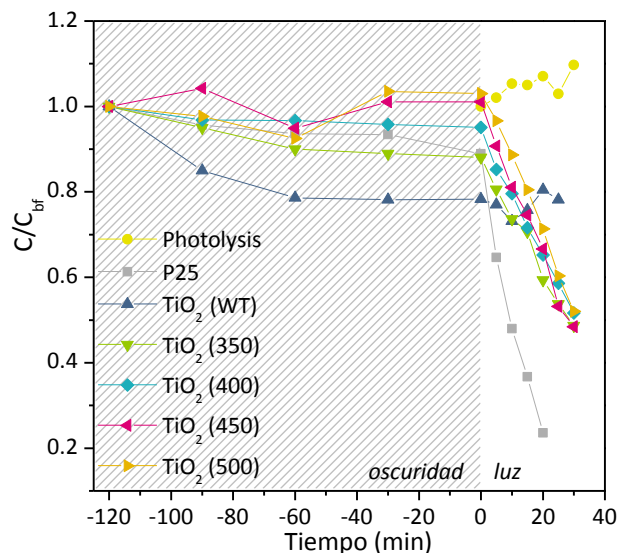
muestran que la superficie específica no parece ser un parámetro determinante de su actividad. La mejora en el comportamiento de los catalizadores  $\text{TiO}_2$  (T) al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, podría justificarse por un aumento de la cristalinidad. Sin embargo, esto no ocurre con el  $\text{ZnO}$ , ya que el catalizador  $\text{ZnO}$  (WT), menos activo que  $\text{TiO}_2$  (WT), pierde actividad al tratarlo a  $500^\circ\text{C}$ . La muestra P25: $\text{ZnO}$  (WT) 90:10 se ha preparado por mezcla física, observándose que la relación  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  es mayor que con P25 (Figura 1), y mayor que la que cabría esperar en base a sus componentes/proporciones.

Los datos de actividad en la degradación de diurón, Figura 2, muestran que la actividad de P25 es mayor que la de las muestras de  $\text{TiO}_2$ . Entre éstas,  $\text{TiO}_2$  (WT) presenta una importante adsorción de diurón en oscuridad, lo que se debe a su relativamente elevada área superficial.

La comparación entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  ha mostrado que, en general, el primero proporciona mejores resultados, en contraste con lo que ocurre en la degradación de otros contaminantes en fase líquida<sup>3</sup>. No obstante, la incorporación de un pequeño porcentaje de  $\text{ZnO}$  a los fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  parece que podría mejorar su selectividad hacia productos de interés, aspecto que merece ser explorado.



**Figura 1.**  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  producidos en 12 h para los distintos fotocatalizadores.



**Figura 2.** Evolución del diurón a lo largo del tiempo para los fotocatalizadores P25,  $\text{TiO}_2$  (WT) y la serie  $\text{TiO}_2$  (T).

#### 4. Conclusiones

La temperatura de tratamiento térmico post síntesis en el  $\text{TiO}_2$  afecta notablemente a la producción de metano vía fotooxidación de HAc (destaca la actividad de  $\text{TiO}_2$  (500), superior a la de los fotocatalizadores basados en  $\text{ZnO}$ ). La adición de una pequeña cantidad de  $\text{ZnO}$  a P25 favorece la producción de  $\text{CH}_4$  respecto a  $\text{CO}_2$ , lo que resulta interesante. En la degradación oxidativa de diurón, la titanía P25 es más activa que las muestras de  $\text{TiO}_2$  preparadas. La temperatura del tratamiento térmico influye en la capacidad de absorber diurón, pero todas las muestras  $\text{TiO}_2$  (T) estudiadas tienen un comportamiento fotocatalítico similar.

Los autores agradecen la financiación económica a los proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades) y VIGROB-136 (UA) y al Prof. J.A. Navío su aportación para el inicio de este trabajo con muestras de  $\text{ZnO}$ .

#### Referencias

1. Application of Titanium Dioxide. Ed. M. Janus, IntechOpen, 2017.
2. A. Amorós-Pérez, L. Cano-Casanova, M.A. Lillo-Rodenas, M.C. Román-Martínez. *Catalysis Today* 287 (2017) 78–84.
3. C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, M. Macías. *Catalysis Today* 284 (2017) 121–128 y *Catalysis Today* 313 (2018) 12–19.